



⑪ Veröffentlichungsnummer : **0 648 817 A1**

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmeldenummer : **94810581.2**

⑤① Int. Cl.⁶ : **C09B 69/08, C09K 11/06, C08K 5/16, G03G 5/00**

⑲ Anmeldetag : **04.10.94**

③① Priorität : **13.10.93 CH 3080/93**
18.11.93 CH 3442/93

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
19.04.95 Patentblatt 95/16

⑧④ Benannte Vertragsstaaten :
BE CH DE FR GB IT LI NL

⑦① Anmelder : **CIBA-GEIGY AG**
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel (CH)

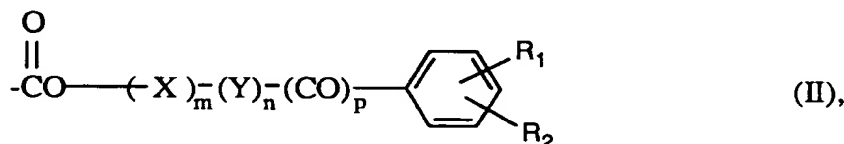
⑦② Erfinder : **Hao, Zhimin, Dr.**
Route du Centre 19
CH-1723 Marly (CH)
Erfinder : **Zambounis, John S., Dr.**
Engelhardstrasse 41
CH-3280 Murten (CH)
Erfinder : **Iqbal, Abul, Dr.**
La Dey 202
CH-1732 Arconciel (CH)

⑤④ **Neue Fluoreszenzfarbstoffe.**

⑤⑦ Verbindungen der Formel

$A(B)_x$ (I),

worin x eine ganze Zahl zwischen 1 und 4 bedeutet,
A für den Rest eines Farbstoffes der Chinacridon-, Anthrachinon-, Perylen-, Indigo-, Chinophthalon-, Isoindolinon-, Isoindolin-, Dioxazin- oder Azoreihe steht, der x mit der Gruppe B verbundene N-Atome, vorzugsweise mit mindestens einer konjugierten Carbonylgruppe, enthält,
B eine Gruppe der Formel



oder



ist, und, wenn x 2, 3 oder 4 bedeutet, auch ein-, zwei- oder dreimal Wasserstoff sein kann.

Für die Bedeutung von Q, R₁, R₂, R₃, R₄, X, Y, Z, m und n, wird auf Anspruch 1 verwiesen.

Diese Carbamatgruppen enthaltende lösliche Chromophore zeichnen sich durch eine ausserordentliche Festkörperfluoreszenz in UV sowie durch die Leichtigkeit, mit der sie selbst im Substrat, in welchem sie eingearbeitet sind, zu den entsprechenden Pigmenten umgewandelt werden können, aus.

EP 0 648 817 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Carbamatgruppen enthaltende lösliche Chromophore, ihre Herstellung und ihre Verwendung als Fluoreszenzfarbstoffe sowie als Pigmentvorstufen, die sich leicht in die entsprechenden Pigmente umwandeln lassen.

Aus den US Patenten 4 585 878 und 4 791 204 sind N-substituierte Pyrrolo[3,4-c]pyrrole bekannt. Aus der generischen Definition aller Substituenten kann entnommen werden, dass die N-Substituenten unter anderem auch Alkoxy-carbonylgruppen sein können, die im US-Patent 4 791 204 beispielsweise als Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n-Propoxycarbonyl, n-Butoxycarbonyl und n-Hexyloxycarbonyl ausgedeutet werden. Aus US-Patent 4 585 878 ist bekannt, dass die darin beschriebenen N-substituierten Pyrrolo[3,4-c]pyrrole in gelöster Form in Polymeren eine hohe Fluoreszenz zeigen.

Gemäss der vorliegenden Erfindung sind nun neue Carbamatgruppen enthaltende lösliche Chromophore gefunden worden, die überraschenderweise eine sehr hohe Festkörperfluoreszenz, speziell im UV, aufweisen, sich aber auch leicht, bei gleichzeitiger Verschiebung des Absorptionsspektrums, in die entsprechenden Pigmente umwandeln lassen, und demnach den Weg zu unerhofften Applikationen frei machen.

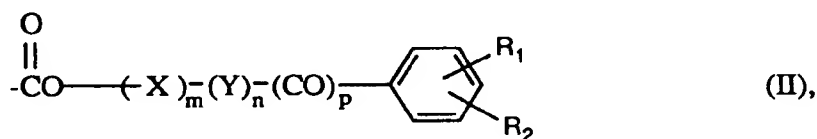
Die vorliegende Erfindung betrifft demnach Verbindungen der Formel



worin x eine ganze Zahl zwischen 1 und 4 bedeutet,

A für den Rest eines Farbstoffes der Chinacridon-, Anthrachinon-, Perylen-, Indigo-, Chinophthalon-, Isoindolinon-, Isoindolin-, Dioxazin-, Phthalocyanin- oder Azoreihe steht, der x mit B verbundene N-Atome, vorzugsweise mit mindestens einer unmittelbar benachbarten oder konjugierten Carbonylgruppe, enthält,

B eine Gruppe der Formel



oder



ist, und, wenn x 2, 3 oder 4 bedeutet, auch ein-, zwei- oder dreimal Wasserstoff sein kann, wobei in den Formeln II, III und IV

m, n und p unabhängig voneinander Null oder 1 sind,

X C₁-C₁₄-Alkylen oder C₂-C₈-Alkenylen

Y eine Gruppe -V-(CH₂)_q-,

Z eine Gruppe -V-(CH₂)_r-,

V C₃-C₈-Cycloalkylen,

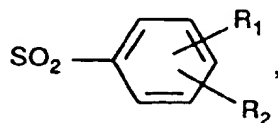
q eine Zahl von 1 bis 6 und

r eine Zahl von Null bis 6 bedeuten,

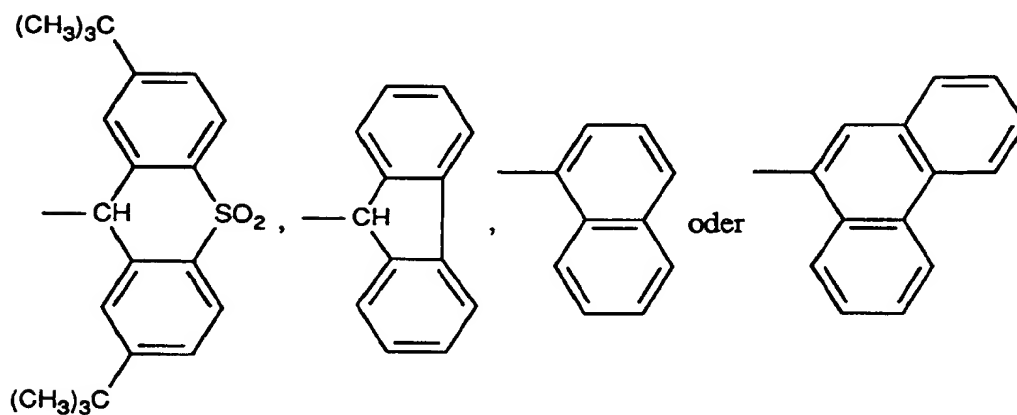
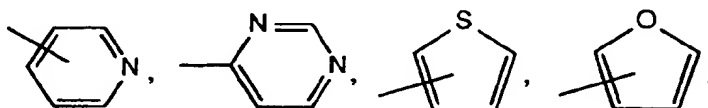
R₁ und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, CN, NO₂, unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl oder Phenoxy sind,

Q Wasserstoff, CN, Si(R₁)₃.

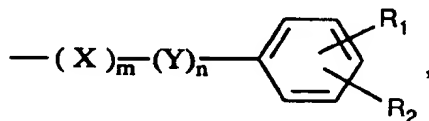
eine Gruppe $C(R_5)(R_6)(R_7)$,
 worin R_5 , R_6 und R_7 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Halogen sind und mindestens
 einer der Reste R_5 , R_6 und R_7 Halogen bedeutet,
 eine Gruppe



worin R_1 und R_2 die oben angegebene Bedeutung haben,
 eine Gruppe SO_2R_8 oder SR_8 , worin R_8 C_1 - C_4 -Alkyl ist,
 eine Gruppe $CH(R_9)_2$, worin R_9 unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder
 Halogen substituiertes Phenyl bedeutet,
 oder
 eine Gruppe der Formel



bedeutet,
 R_3 und R_4 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl eine Gruppe

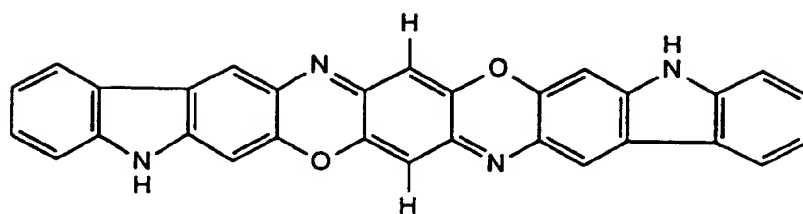
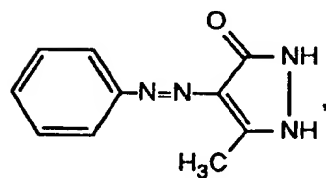
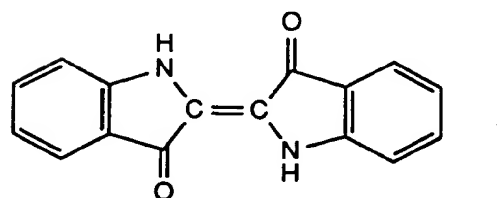
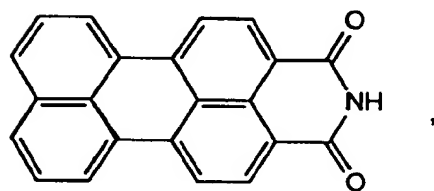
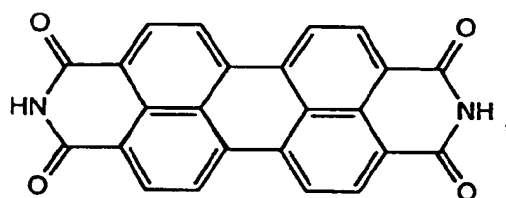
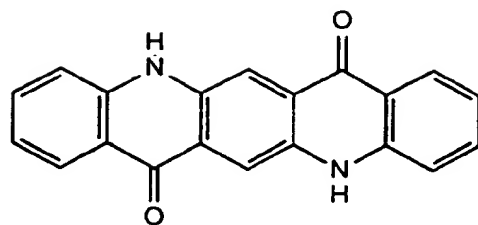


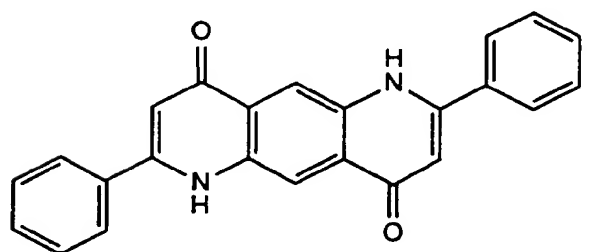
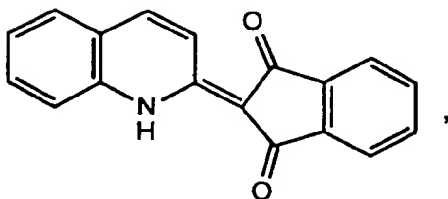
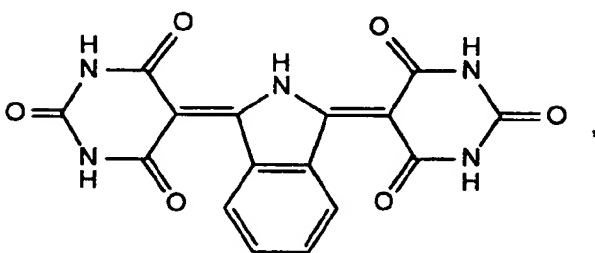
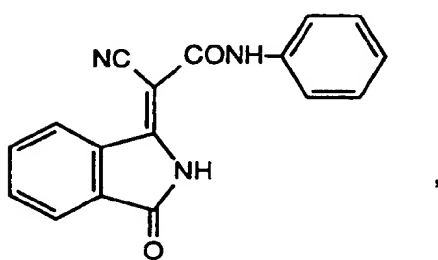
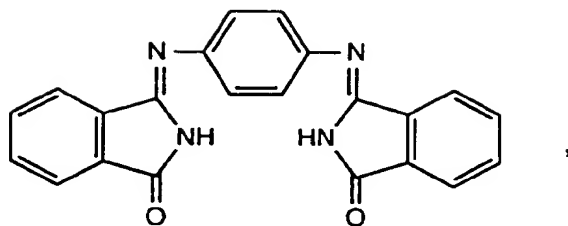
worin X , Y , R_1 , R_2 , m und n die oben angegebene Bedeutung haben, oder R_3 und R_4 zusammen mit dem Stickstoffatom an dem sie gebunden sind einen Pyrrolidiny-, Piperidiny- oder Morpholinyrest bilden.

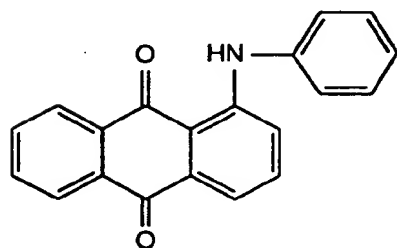
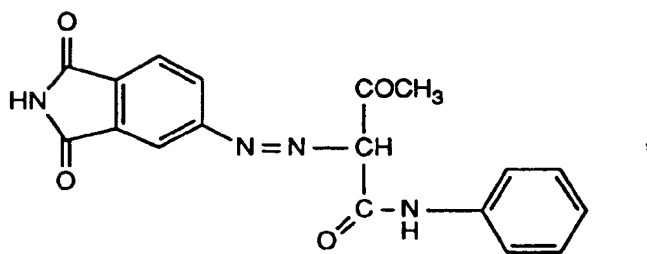
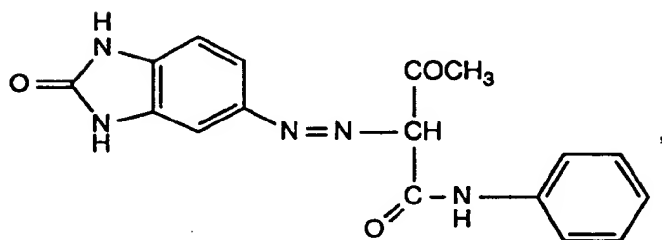
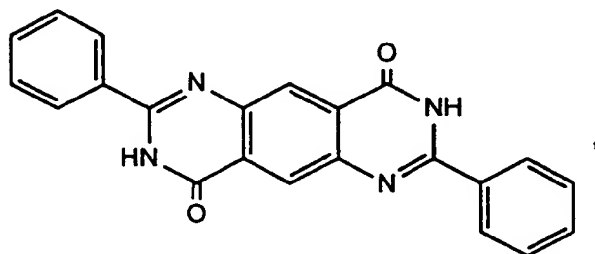
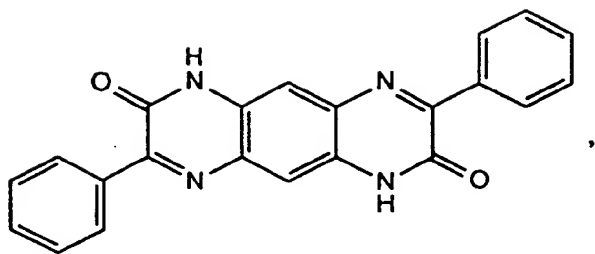
A bedeutet den Rest bekannter Chromophore mit der Grundstruktur

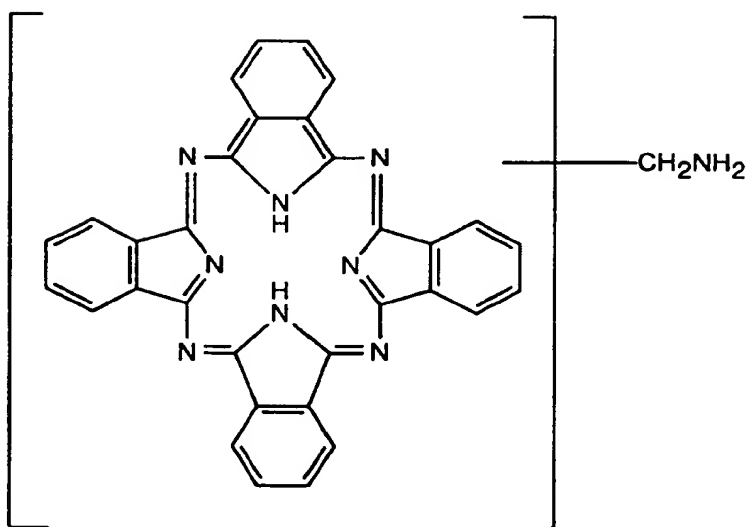
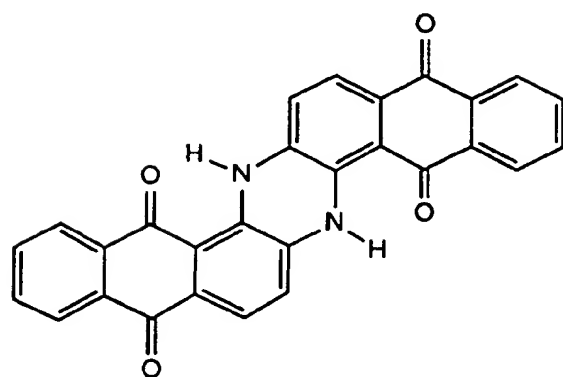
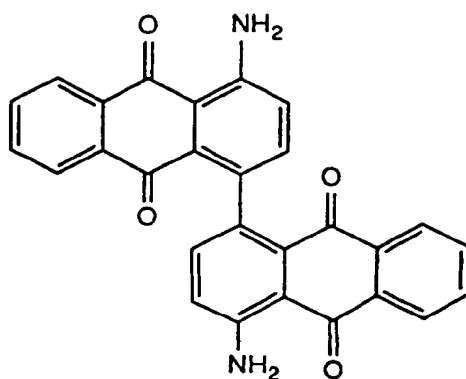


wie beispielsweise









und jeweils alle bekannten Derivate davon.

Bedeutet X C₁-C₁₄-Alkylen, so handelt es sich um ein geradkettiges oder verzweigtes Alkylen, wie z.B. Methylen, Dimethylen, Trimethylen, 1-Methyl-methylen, 1,1-Dimethyl-methylen, 1,1-Dimethyl-dimethylen, 1,1-Dimethyl-trimethylen, 1-Ethyl-dimethylen, 1-Ethyl-1-methyl-dimethylen, Tetramethylen, 1,1-Dimethyl-tetramethylen, 2,2-Dimethyl-trimethylen, Hexamethylen, Decamethylen, 1,1-Dimethyl-decamethylen, 1,1-Diethyl-decamethylen oder Tetradecamethylen.

X als C₂-C₈-Alkenylen bedeutet geradkettiges oder verzweigtes Alkenylen, wie z.B. Vinylen, Allylen, Methallylen, 1-Methyl-2-butenylen, 1,1-Dimethyl-3-butenylen, 2-Butenylen, 2-Hexenylen, 3-Hexenylen oder 2-

Octenylen.

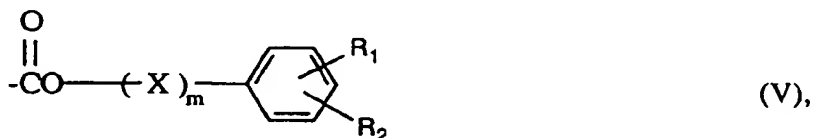
Bedeutet etwaige Substituenten Halogen, dann handelt es sich z.B. um Jod, Fluor, insbesondere Brom und bevorzugt Chlor;

bei C₁-C₈-Alkyl handelt es sich beispielsweise um Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Amyl, tert.-Amyl, Hexyl und bei C₁-C₁₈-Alkyl zusätzlich z.B. um Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Nonyl, Decyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl oder Octadecyl;

C₁-C₄-Alkoxy bedeutet z.B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, Isopropoxy oder Butyloxy.

C₃-C₆-Cycloalkylen steht z.B. für Cyclopropylen, Cyclopentylen und insbesondere für Cyclohexylen.

Von besonderem Interesse sind Verbindungen der Formel I, worin x 1 oder 2 ist und B eine Gruppe der Formel



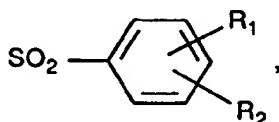
ist, und, wenn x 2 bedeutet, auch einmal Wasserstoff sein kann, wobei in den Formeln IV, V und VI

m Null oder 1 bedeutet,

X C₁-C₄-Alkylen oder C₂-C₅-Alkenylen ist,

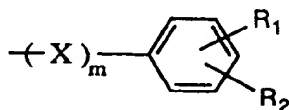
R₁ und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Methoxy, Chlor oder NO₂ bedeuten, und

Q Wasserstoff, CN, CCl₃, eine Gruppe



SO₂CH₃ oder SCH₃,

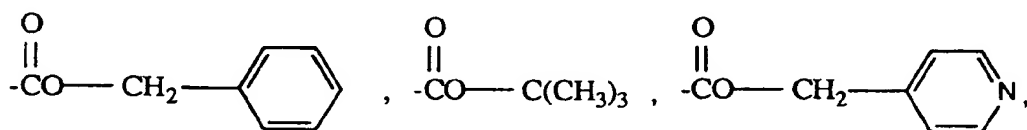
R₃ und R₄ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder eine Gruppe

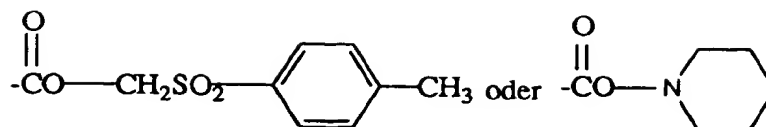


bedeuten,

oder R₃ und R₄ zusammen einen Piperidinyrest bilden,

und insbesondere jene, worin x 2 ist und B zweimal eine Gruppe der Formel

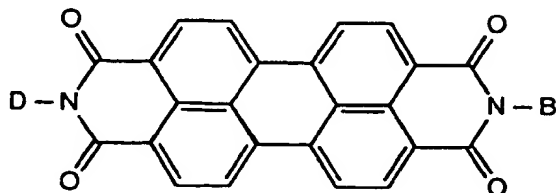




bedeutet.

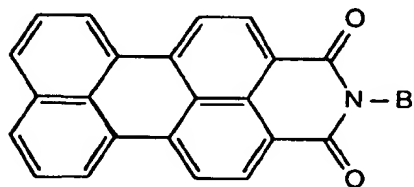
Bevorzugte Verbindungen der Formel I sind

a) Perylencarbonsäureimide der Formel



(VIIa)

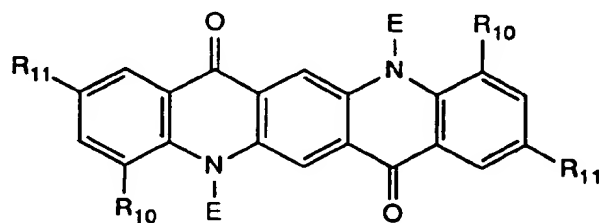
oder



(VIIb),

worin D Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, unsubstituiertes oder durch Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl, Benzyl oder Phenethyl oder B bedeutet,

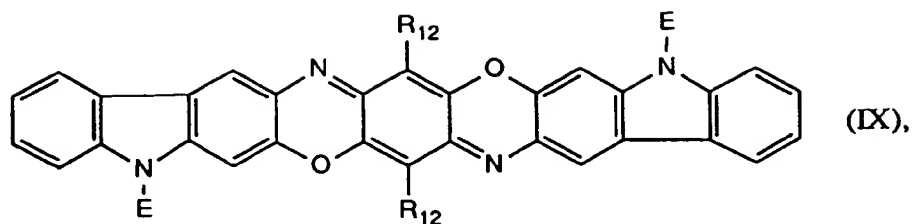
b) Chinacridone der Formel



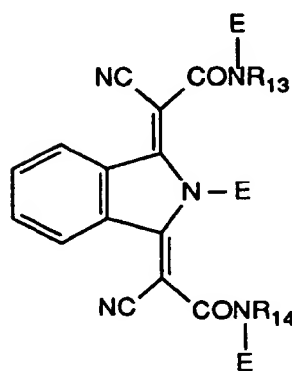
(VIII),

worin R₁₀ und R₁₁ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Phenyl ist,

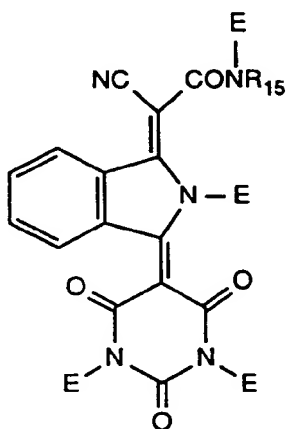
c) Dioxazine der Formel



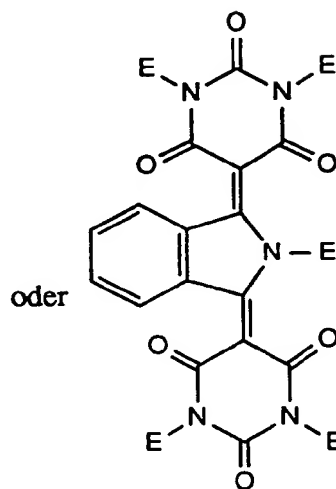
worin R_{12} Wasserstoff, Halogen oder C_1 - C_{18} -Alkyl ist,
d) Isoindoline der Formeln



(X)

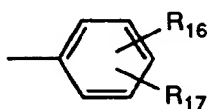


(XI)

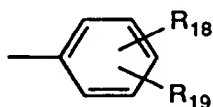


(XII)

worin R_{13} eine Gruppe

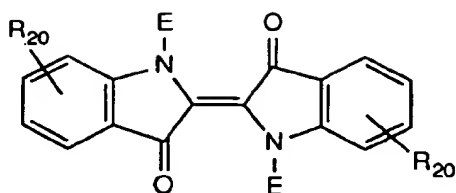


ist,
 R_{14} Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl, Benzyl oder eine Gruppe



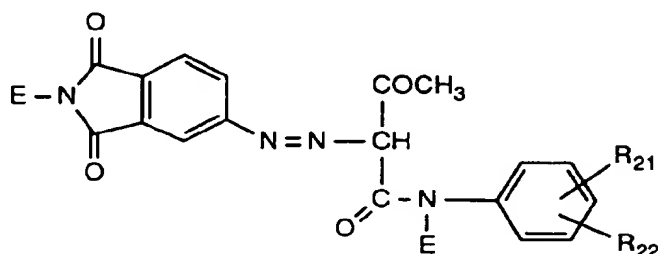
bedeutet

R_{15} die gleiche Bedeutung wie R_{13} hat,
 R_{16} , R_{17} , R_{18} und R_{19} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy,
Halogen oder Trifluormethyl bedeuten,
e) Indigoderivate der Formel



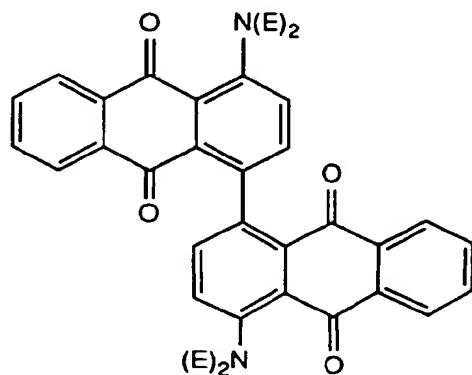
(XIII),

worin R_{20} Wasserstoff, CN, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder Halogen bedeutet,
f) Benzimidazol-Azoverbindungen der Formel



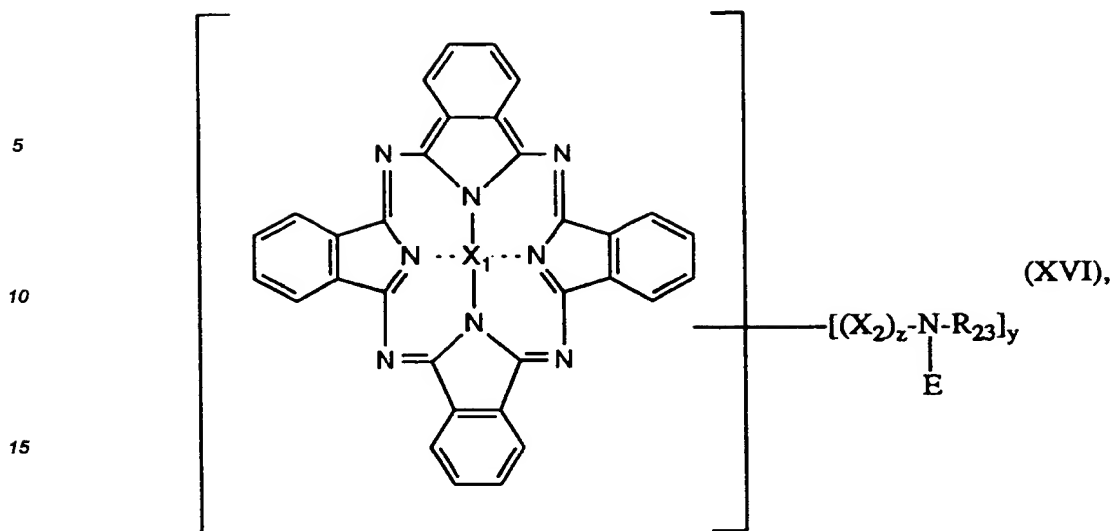
(XIV),

worin R_{21} und R_{22} unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy sind,
g) anthrachinoide Verbindungen der Formel



(XV),

und
h) Phthalocyanine der Formel



20

worin
 X_1 H₂, Zn, Cu, Ni, Fe oder V,
 X_2 -CH(R₂₄)- oder -SO₂-
 R_{23} Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, -N(E)R₂₄, -NHCOR₂₅, -COR₂₅ oder



30

R_{24} Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl, R_{25} C₁-C₄-Alkyl und R_{26} Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy bedeuten,
 z für Null oder 1 und y für eine Zahl von 1 bis 4 stehen,
 wobei in den obenerwähnten Formeln E jeweils Wasserstoff oder B bedeutet, mit der Massgabe, dass E in jeder Formel mindestens einmal B ist, und B die oben angegebene Bedeutung hat, für welche die oben-erwähnten Bevorzugungen gelten.

35

Unter den Phthalocyaninen sind jene der Formel XVI, worin X_1 H₂, Cu oder Zn, X_2 -CH₂- oder -SO₂-, R_{23} Wasserstoff, -NHCOCH₃ oder Benzoyl und z die Zahl 1 bedeuten, bevorzugt.

Zur Herstellung von N-substituierten Pyrrolopyrrolen wird im US-Patent 4 585 878 beispielsweise erwähnt, dass man sie durch Umsetzung eines N-unsubstituierten Pyrrolo[3,4-c]pyrrols mit einer die entsprechenden N-Substituenten als Abgangsgruppen enthaltenden Verbindung in einem organischen Lösungsmittel, erhalten kann. Im einzigen eine N-Carbonylgruppe enthaltenden Verbindung beschriebenen Beispiel (Beispiel 9: N-Benzoyl) wird 1,4-Diketo-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol mit Benzoylchlorid umgesetzt. Beim Versuch, in analoger Weise durch Umsetzung mit einem entsprechenden Säurechloridderivat, z.B. einem Chlorkohlensäureester, die gewünschten Carbamate herzustellen, musste leider festgestellt werden, dass sie nur mit einer schlechten Ausbeute erhalten werden können.

45

Es wurde aber gefunden, dass beim Verwenden entsprechender Trihaloessigsäureester, Azide, Carbonate, Alkylideniminoxyameisensäureester oder insbesondere entsprechender Dicarbonate, die gewünschten Carbamate ganz überraschend mit sehr guter Ausbeute erhalten werden. Eine wenn auch in geringerem Masse verbesserte Ausbeute wird auch erhalten, wenn die Umsetzung mit einem aliphatischen Säurechloridderivat, z.B. Chlorameisensäure-butylester, in Gegenwart einer Base als Katalysator durchgeführt wird.

50

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist demnach ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, dadurch gekennzeichnet, dass eine Verbindung der Formel



worin A und x die oben angegebene Bedeutung haben, im gewünschten Molverhältnis mit einem Dicarbonat der Formel



oder mit einem Trihaloessigsäureester der Formel



oder mit einem Azid der Formel



oder mit einem Carbonat der Formel



oder mit einem Alkylideniminooxyameisensäureester der Formel



worin B jeweils die oben angegebene Bedeutung hat, R_{27} Chlor, Fluor oder Brom, R_{28} C_1 - C_4 -Alkyl oder unsubstituiertes oder durch Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder -CN substituiertes Phenyl, R_{29} -CN oder - COOR_{28} und R_{30} unsubstituiertes oder durch Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder -CN substituiertes Phenyl bedeuten, in einem aprotischen organischen Lösungsmittel in Gegenwart einer Base als Katalysator, zweckmässig bei Temperaturen zwischen 0 und 400°C, bevorzugt zwischen 10 und 200°C, während 2 bis 80 Stunden, umgesetzt wird.

Bevorzugt wird die Verbindung der Formel XVII mit einem Dicarbonat der Formel XVIII umgesetzt.

Die Verbindungen der Formel XVII, Dicarbonat der Formel XVIII, Trihaloessigsäureester der Formel XIX, Azide der Formel XX, Carbonate der Formel XXI und Alkylideniminooxyameisensäureester der Formel XXII sind bekannte Substanzen. Sollten einige noch neu sein, so können sie in Analogie zu allgemein bekannten Methoden hergestellt werden.

Das jeweilige Molverhältnis zwischen der Verbindung der Formel XVII und den Verbindungen der Formeln XVIII-XXII richtet sich nach x, d.h. nach der Zahl der einzuführenden Resten B. Zweckmässig werden die Verbindungen der Formeln XVIII-XXII allerdings im 2- bis 10-fachen Ueberschuss eingesetzt.

Als Lösungsmittel eignen sich beispielsweise Ether, wie Tetrahydrofuran oder Dioxan, oder Glykoläther, wie Ethylenglykol-methyläther, Ethylenglykol-ethylether, Diethylenglykol-monomethylether oder Diethylenglykol-monoethylether, ferner dipolar-aprotische Lösungsmittel, wie Acetonitril, Benzonitril, N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, Nitrobenzol, N-Methylpyrrolidon, halogenierte aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Trichlorethan, Benzol oder durch Alkyl, Alkoxy oder Halogen substituiertes Benzol, wie Toluol, Xylol, Anisol oder Chlorbenzol oder aromatische N-Heterocyclen, wie Pyridin, Picolin oder Chinolin. Bevorzugte Lösungsmittel sind z.B. Tetrahydrofuran, N,N-Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon. Die genannten Lösungsmittel können auch als Mischungen eingesetzt werden. Zweckmässigerweise verwendet man 5-20 Gew.-Teile Lösungsmittel auf 1 Gew.-Teil der Reaktionsteilnehmer.

Als Katalysator geeignete Basen sind beispielsweise die Alkalimetalle selbst, wie Lithium-, Natrium- oder Kalium sowie deren Hydroxide und Carbonate, oder Alkaliamide, wie Lithium-, Natrium- oder Kaliumamid oder Alkalihydride, wie Lithium-, Natrium- oder Kaliumhydrid, oder Erdalkali- oder Alkalialkoholate, die sich insbesondere von primären, sekundären oder tertiären aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 10 C-Atomen ableiten, wie z.B. Lithium-, Natrium- oder Kaliummethylat, -ethylat, -n-propylat, -isopropylat, -n-butylat, -sek.-butylat, tert.-butylat, -2-methyl-2-butylat, -2-methyl-2-pentylat, -3-methyl-3-pentylat, -3-ethyl-3-pentylat, und ferner organische aliphatische, aromatische oder heterocyclische N-Basen, darunter z.B. Diazabicycloocten, Diazabicycloundecen und 4-Dimethylaminopyridin und Trialkylamine, wie z.B. Trimethyl- oder Triethylamin. Man kann aber auch ein Gemisch der genannten Basen verwenden.

Bevorzugt werden die organischen N-Basen, wie z.B. Diazabicycloocten, Diazabicycloundecen und insbesondere 4-Dimethylaminopyridin.

Die Umsetzung wird bevorzugt bei Temperaturen zwischen 10 und 100°C, insbesondere zwischen 14 und 40°C, durchgeführt und zwar bei atmosphärischem Druck.

Die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I eignen sich ausgezeichnet als Fluoreszenzfarbstoffe zum Färben von hochmolekularem organischem Material in der Masse.

Beispiele geeigneter hochmolekularer organischer Materialien, die mit den erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I gefärbt werden können, sind Vinylpolymere, wie z.B. Polystyrol, Poly- α -methylstyrol, Poly-p-methylstyrol, Poly-p-hydroxystyrol, Poly-p-hydroxyphenylstyrol, Poly(methylacrylat) und Poly(acrylamid) sowie die entsprechenden Methacrylverbindungen, Poly(methylmaleat), Poly(acrylnitril), Poly(methacrylnitril), Poly(vinylchlorid), Poly(vinylfluorid), Poly(vinylidenchlorid), Poly(vinylidenfluorid), Poly(vinylacetat), Poly(methylvinylether) und Poly(butylvinylether); Novolake abgeleitet von C_1 - C_6 -Aldehyden, wie z.B. Formaldehyd und Acetaldehyd, und einem zweikernigen, vorzugsweise einkernigen Phenol, das gegebenenfalls mit

einer oder zwei C₁-C₉-Alkylgruppen, einem oder zwei Halogenatomen oder einem Phenylring substituiert ist, wie beispielsweise o-, m- oder p-Kresol, Xylol, p-tert-Butylphenol, o-, m- oder p-Nonylphenol, p-Chlorphenol oder p-Phenylphenol, oder einer Verbindung mit mehr als einer phenolischen Gruppe, wie z.B. Resorcin, Bis-(4-hydroxyphenyl)methan oder 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan; von Maleinimid und/oder Maleinanhydrid abgeleitete Polymere, wie z.B. Copolymere von Maleinanhydrid und Styrol; Poly(vinylpyrrolidon), Biopolymere und deren Derivate, wie z.B. Cellulose, Stärke, Chitin, Chitosan, Gelatine, Zein, Ethylcellulose, Nitrocellulose, Celluloseacetat und Cellulosebutyrat; natürliche Harze und Kunstharze, wie z.B. Gummi, Casein, Silikon und Silikonharze, ABS, Harnstoff- und Melamin-Formaldehydharze, Alkydharze, Phenolharze, Polyamide, Polyimide, Polyamid/imide, Polysulfone, Polyethersulfone, Polyphenylenoxide, Polyurethane, Polyharnstoffe, Polycarbonate, Polyarylene, Polyarylsulfide, Polyepoxide, Polyolefine und Polyalkadiene. Bevorzugte hochmolekulare organische Materialien, sind z.B. Celluloseether und -ester, wie Ethylcellulose, Nitrocellulose, Celluloseacetat oder Cellulosebutyrat, natürliche Harze oder Kunstharze, wie Polymerisations- oder Kondensationsharze, wie Aminoplaste, insbesondere Harnstoff- und Melamin-Formaldehydharze, Alkydharze, Phenoplaste, Polycarbonate, Polyolefine, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyamide, Polyurethane, Polyester, ABS, Polyphenylenoxide, Gummi, Casein, Silikon und Silikonharze, einzeln oder in Mischungen.

Die erwähnten hochmolekularen organischen Verbindungen können einzeln oder in Gemischen als plastische Massen, Schmelzen oder in Form von Spinnlösungen, Lacken, Anstrichstoffen oder Druckfarben vorliegen. Je nach Verwendungszweck erweist es sich als vorteilhaft, die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I als Toner oder in Form eines Präparates einzusetzen.

Besonders geeignet sind die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I zum Massefärben von Polyvinylchlorid und insbesondere Polyolefinen, wie Polyethylen und Polypropylen, sowie von Lacken, auch von Pulverlacken, Druckfarben und Anstrichstoffen.

Bezogen auf das zu färbende hochmolekulare organische Material kann man die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I in einer Menge von 0,01 bis 30 Gew.%, vorzugsweise von 0,1 bis 10 Gew. %, einsetzen.

Die Einfärbung der hochmolekularen organischen Substanzen mit den erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I erfolgt beispielsweise derart, dass man die Verbindung der Formel I, gegebenenfalls in Form von Masterbatches, diesen Substraten unter Verwendung von Walzwerken, Misch- oder Mahlapparaten zumischt. Das gefärbte Material wird hierauf nach an sich bekannten Verfahren, wie Kalandrieren, Pressen, Strangpressen, Streichen, Giessen oder Spritzgiessen, in die gewünschte endgültige Form gebracht. Oft ist es erwünscht, zur Herstellung von nicht starren Formlingen oder zur Verringerung ihrer Sprödigkeit den hochmolekularen Verbindungen vor der Verformung sogenannte Weichmacher einzuverleiben. Als solche können z.B. Ester der Phosphorsäure, Phthalsäure oder Sebacinsäure dienen. Die Weichmacher können vor oder nach der Einverleibung der erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I in die Polymeren eingearbeitet werden. Zwecks Erzielung verschiedener Farbtöne ist es ferner möglich, den hochmolekularen organischen Stoffen neben der erfindungsgemässen Verbindung noch Füllstoffe bzw. andere farbgebende Bestandteile, wie Weiss-, Bunt- oder Schwarzpigmente, in beliebigen Mengen zuzufügen.

Zum Einfärben von Lacken, Anstrichstoffen und Druckfarben werden die hochmolekularen organischen Materialien und die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I gegebenenfalls zusammen mit Zusatzstoffen, wie Füllmitteln, Pigmenten, Siccativen oder Weichmachern, in einem gemeinsamen organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch fein dispergiert bzw. gelöst. Man kann dabei so verfahren, dass man die einzelnen Komponenten für sich oder auch mehrere gemeinsam dispergiert bzw. löst, und erst hierauf alle Komponenten zusammenbringt.

In Färbungen, beispielsweise von Polyvinylchlorid oder Polyolefinen oder in Druckfarben, zeichnen sich die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I durch gute allgemeine Eigenschaften, wie gute Migrations-, Licht- und Wetterbeständigkeit, aber insbesondere durch die unerwartet hohe Fluoreszenz aus.

Von ganz grosser Bedeutung ist aber die ganz unerwartete Leichtigkeit mit der die erfindungsgemässen löslichen Chromophore, selbst im Substrat in welchem sie bereits eingearbeitet wurden, zu den entsprechenden Pigmenten der Formel A(H)_x umgewandelt werden können. Dies kann auf einfachste Weise erzielt werden, sei es durch thermische (Aufheizen auf Temperaturen zwischen 50 und 400°C, bevorzugt zwischen 100 und 200°C oder Laserbestrahlung), photolytische (Belichtung z.B. mit Wellenlängen unter 375 nm) oder chemische (mit organischen oder anorganischen Säuren oder Basen) Behandlung der die erfindungsgemässen löslichen Chromophore enthaltenden Festkörper, Lösungen oder Dispersionen in organischen oder wässrigen Medien, Polymerlösungen oder Schmelzen. Die erwähnten Umwandlungsmethoden können auch kombiniert werden. Dies erlaubt die Einfärbung von Lacken, Druckfarben, insbesondere für Inkjet und Kunststoffen, auch z.B. in Faserform, mit insgesamt verbesserten Eigenschaften, wie Reinheit, Farbstärke, Brillanz und Transparenz, sowie interessante Applikationen in der Analytik.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft demnach hochmolekulares organisches Material enthal-

tend in der Masse ein in situ durch thermischen, photolytischen oder chemischen Abbau eines löslichen Chromophors der Formel I erzeugtes Pigment der Formel A(H)_x, sowie thermo-, photo- oder chemosensitives Aufzeichnungsmaterial und auch photo- und elektrolumineszente Materialien enthaltend ein erfindungsgemässes lösliches Chromophor der Formel I.

Es ist sogar gefunden worden, dass im Fall bestimmter Chromophore der Formel I die chemische Behandlung mit einer organischen oder anorganischen Säure bei 50 bis 180°C, bevorzugt 80-160°C, und anschließende Abkühlung, zweckmässig um etwa 70-100°C, oder die thermische Behandlung durch Erhitzen auf Temperaturen von 180-350°C, zu Kristallmodifikationsumwandlungen der entsprechenden chromophore XVII führen kann.

Ein zusätzlicher Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Kristallmodifikationsumwandlung von Chromophoren der Formel XVII

a) durch chemische Behandlung mit einer organischen oder anorganischen Säure bei 50 bis 180°C und anschließende Abkühlung, oder

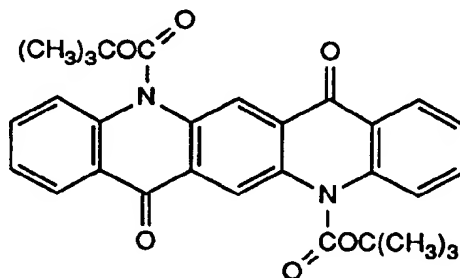
b) durch thermische Behandlung bei Temperaturen zwischen 180 und 350°C

eines Chromophors der Formel I.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiel 1:

Zu einer Mischung von 1,8 g (0,00576 Mol) Chinacridon und 0,3 g (0,00246 Mol) 4-Dimethylaminopyridin in 90 ml N,N-Dimethylformamid werden 6,0 g (0,0275 Mol) Di-tert.-butyldicarbonat gegeben. Die erhaltene violette Suspension wird über Nacht bei Raumtemperatur unter Ausschluss von atmosphärischer Feuchtigkeit gerührt. Die Farbe schlägt dabei auf gelborange um. Danach wird die Reaktionsmischung unter Rühren in 100 ml destilliertem Wasser gegossen. Der gelbe Niederschlag wird abfiltriert und der Rückstand mit destilliertem Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 2,8 g (95 % d.Th) eines Produktes der Formel

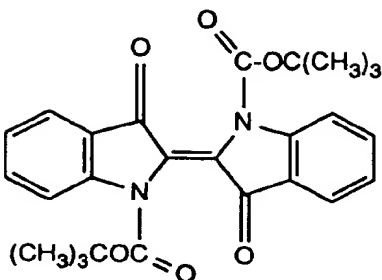


Analyse:

¹H-NMR(CDCl₃): 8,74 (s, 2H); 8,41 (d, 2H); 7,84 (d, 2H); 7,72 (t, 2H); 7,38 (t, 2H); 1,75 (s, 18H).

Beispiel 2:

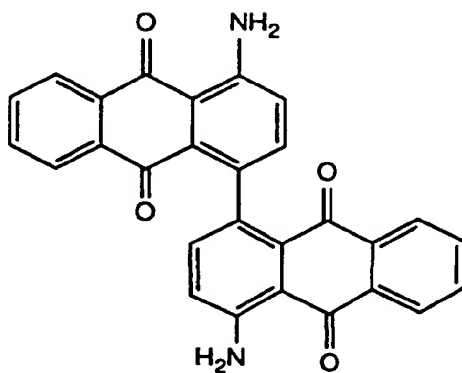
Zu einer Suspension von 10,31 g (0,0393 Mol) Indigo und 2,79 g (0,0228 Mol) 4-Dimethylaminopyridin in 150 ml N,N-Dimethylformamid werden, in zwei Portionen, 45,31 g (0,2076 Mol) Di-tert.-butyldicarbonat gegeben. Das Gemisch wird 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei die Farbe von Dunkelblau auf Violett umschlägt. Das Produkt wird abfiltriert und der Rückstand wird zuerst mit 20 ml Dimethylformamid, dann mit destilliertem Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 9,79 g eines brillanten roten Festkörpers. Zusätzliche 5,13 g des Produktes erhält man beim Verdünnen des Filtrates mit destilliertem Wasser. Die Gesamtausbeute beträgt demnach 14,93 g (82,1 % d.Th.) eines Produktes der Formel

Analyse:

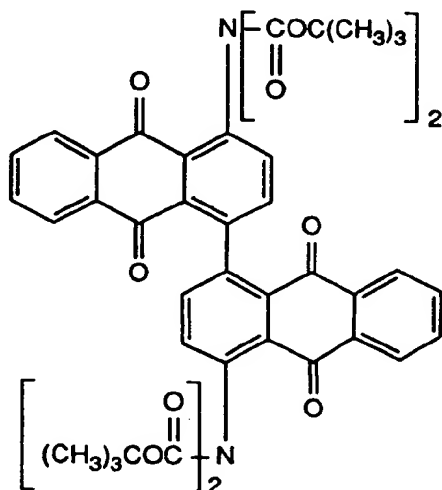
$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: 8,02 (d, 2H); 7,76 (d, 2H); 7,61 (t, 2H); 7,21 (t, 2H); 1,62 (s, 18H).

Beispiel 3:

Zu einer Mischung von 1,5 g (0,00337 Mol) des Pigments der Formel



und 9,7 g (0,0444 Mol) Di-tert.-butyldicarbonat in 80 ml N,N-Dimethylacetamid werden 0,18 g (0,00147 Mol) 4-Dimethylaminopyridin gegeben. Die erhaltene Suspension wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird danach unter Rühren in 200 ml destilliertem Wasser gegossen. Der gelbe Niederschlag wird abfiltriert und der Rückstand wird mit destilliertem Wasser gewaschen und bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet. Man erhält 2,71 g (95 % d.Th.) eines Produktes der Formel

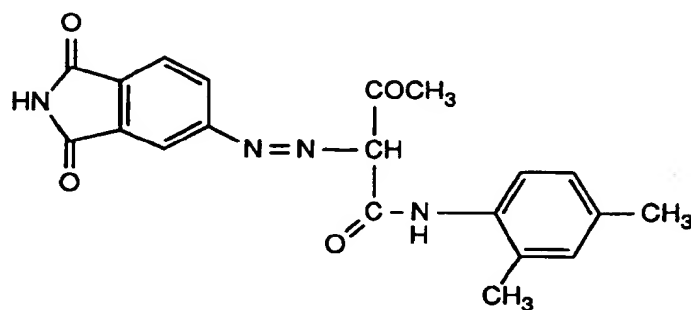


Analyse:

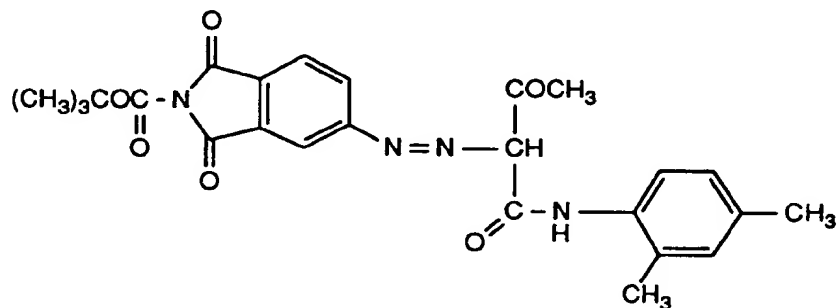
¹H-NMR(CDCl₃): 8,22 (d, 2H); 7,83 (d, 2H); 7,72 (t, 2H); 7,63 (t, 2H); 7,56 (d, 2H); 7,42 (d, 2H); 1,45 (s, 36H).

Beispiel 4:

Zu einer Mischung von 1,4 g (0,0037 Mol) eines Monoazopigments der Formel



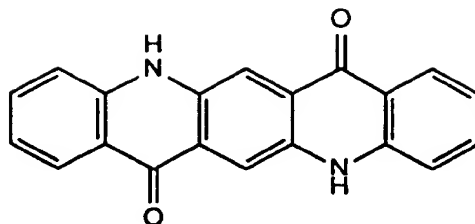
und 2,67 g (0,01221 Mol) Di-tert.-butyldicarbonat in 50 ml N,N-Dimethylacetamid werden 0,2 g (0,00164 Mol) 4-Dimethylaminopyridin gegeben. Die Reaktionsmischung wird 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es entsteht eine orangefarbene Suspension. Der gelbe Niederschlag wird dann abfiltriert und der Rückstand wird mit wenig N,N-Dimethylacetamid und danach mit destilliertem Wasser gewaschen und bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet. Man erhält 0,67 g (31 % d.Th.) eines Produktes der Formel

Analyse:

¹H-NMR(CDCl₃): 15,9 (s, br, 1H); 11,17 (s, br, 1H); 7,94 (d, 1H); 7,90 (s, 1H); 7,85 (d, 1H); 7,64 (d, 1H); 7,06-7,04 (m, 2H); 2,65 (s, 3H); 2,35 (s, 3H); 2,32 (s, 3H); 1,64 (s, 9H).

Beispiel 5:

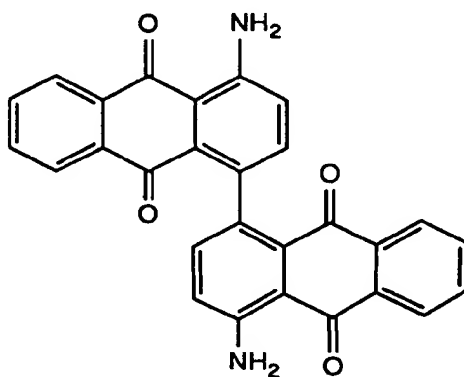
0,07 g des Produktes aus Beispiel 1 werden in einem Reagenzglas 10 Minuten bei 180°C erhitzt. Alle analytischen Daten des entstehenden violetten Pulvers entsprechen denjenigen von reinem Chinacridon der Formel



Die Ausbeute der Umwandlung beträgt 99 %.

Beispiel 6:

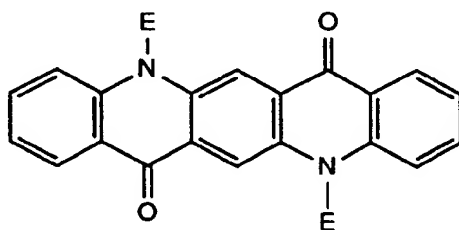
0,07 g des Produktes aus Beispiel 3 werden in 1 ml Aceton gelöst und anschliessend auf einmal 1 ml 33%ige HCl zugegeben. Alle analytischen Daten des ausgefallenen roten Pulvers entsprechen denjenigen des reinen Pigments der Formel



Die Ausbeute der Umwandlung beträgt 99 %.

Beispiele 7-10:

In analoger Weise wie in Beispiel 1 können, bei Verwendung entsprechender Dicarbonate, die in der nachstehenden Tabelle angeführten Verbindungen der Formel



erhalten werden.

Bei- spiel	E	Lösungs- mittel	Reaktions- zeit	Ausbeute	Farbe
7	$ \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ -\text{CO}-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	DMF	30 Std.	80 %	Gelborange
8	$ \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \quad \\ -\text{CO}-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array} $	DMF	24 Std.	30 %	Gelborange
9	$ \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ -\text{CO}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	DMF	16 Std.	80 %	Gelborange
10	$ \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ -\text{CO}-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	DMF	24 Std.	35 %	Gelborange

DMF = Dimethylformamid

Beispiel 11:

Zu einer Suspension von 1,03 g des Produktes aus Beispiel 1 in 30 ml N,N'-Dimethylformamid und 10 ml Wasser werden 4 ml Trifluoressigsäure zugegeben. Die Mischung wird auf 105°C geheizt, 2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt und anschliessend im Eisbad auf 20°C abgeschreckt. Das ausgefallene Pigment wird abfiltriert, mit Methanol und dann mit Wasser gewaschen und im Vakuum bei 60°C getrocknet. Man erhält 0,59 g eines roten Pulvers. Das Röntgenbeugungsdiagramm ist durch folgende Beugungslinien

Netzebenenabstände (d-Werte in Å)	doppelte Glanzwinkel (2Θ)	relative Intensität
15,0530	5,87	100
7,5164	11,76	45
5,5635	15,92	27
4,0350	22,01	21
3,7534	23,69	9
3,2870	27,11	61
2,9988	29,77	5
2,3129	38,91	5

gekennzeichnet (β-Modifikation von Chinacridon).

Beispiel 12:

Eine Mischung von 4,75 g Toluol-4-sulfonsäure und 100 ml Diphenylether wird auf 150°C geheizt. Zur entstandenen Lösung werden dann 1,03 g des Produktes aus Beispiel 1 gelöst in 150 ml Tetrahydrofuran innerhalb von 5 Stunden bei 150°C zudosiert. Das unter diesen Reaktionsbedingungen rasch verdampfende Tetrahydrofuran wird via Liebigkühler kondensiert und in eine Vorlage aufgefangen. Das Reaktionsgemisch wird bei 150°C 2 Stunden weitergerührt und anschliessend auf 60°C abgekühlt. Das ausgefallene Pigment wird abfiltriert, mit Methanol und danach mit Wasser gewaschen und im Vakuum bei 60°C getrocknet. Man erhält 0,67 g eines roten Pulvers.

Das Röntgenbeugungsdiagramm ist durch folgende Beugungslinien

Netzebenenabstände (d-Werte in Å)	doppelte Glanzwinkel (2Θ)	relative Intensität
13,6841	6,45	100
6,7972	13,01	43
6,6153	13,37	52
6,4440	13,73	84
5,5678	15,91	5
5,2536	16,86	10
4,3559	20,37	14
3,7526	23,69	14
3,5632	24,97	11
3,3796	26,35	66
3,3583	26,52	55
3,2065	27,80	7
3,1306	28,49	7
2,9534	30,24	6
2,4576	36,53	5
2,2135	40,73	7

gekennzeichnet (γ-Modifikation von Chinacridon).

Patentansprüche

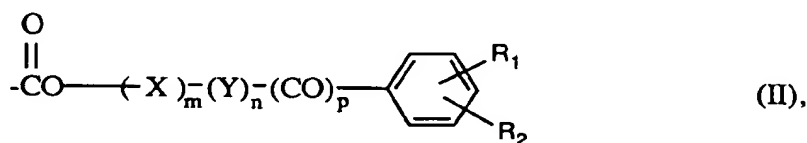
1. Verbindungen der Formel



worin x eine ganze Zahl zwischen 1 und 4 bedeutet,

A für den Rest eines Farbstoffes der Chinacridon-, Anthrachinon-, Perylen-, Indigo-, Chinophthalon-, Isoindolinon-, Isoindolin-, Dioxazin-, Phthalocyanin- oder Azoreihe steht, der x mit der Gruppe B verbundene N-Atome enthält,

B eine Gruppe der Formel



oder



ist, und, wenn x 2, 3 oder 4 bedeutet, auch ein-, zwei- oder dreimal Wasserstoff sein kann, wobei in den Formeln II, III und IV

m, n und p unabhängig voneinander Null oder 1 sind,

X C₁-C₁₄-Alkylen oder C₂-C₈-Alkenylen

Y eine Gruppe -V-(CH₂)_q-,

Z eine Gruppe -V-(CH₂)_r-,

V C₃-C₆-Cycloalkylen,

q eine Zahl von 1 bis 6 und

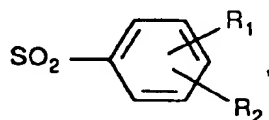
r eine Zahl von Null bis 6 bedeuten,

R₁ und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, CN, NO₂, unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl oder Phenoxy sind,

Q Wasserstoff, CN, Si(R₁)₃,

eine Gruppe C(R₅)(R₆)(R₇),

worin R₅, R₆ und R₇ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Halogen sind und mindestens einer der Reste R₅, R₆ und R₇ Halogen bedeutet, eine Gruppe

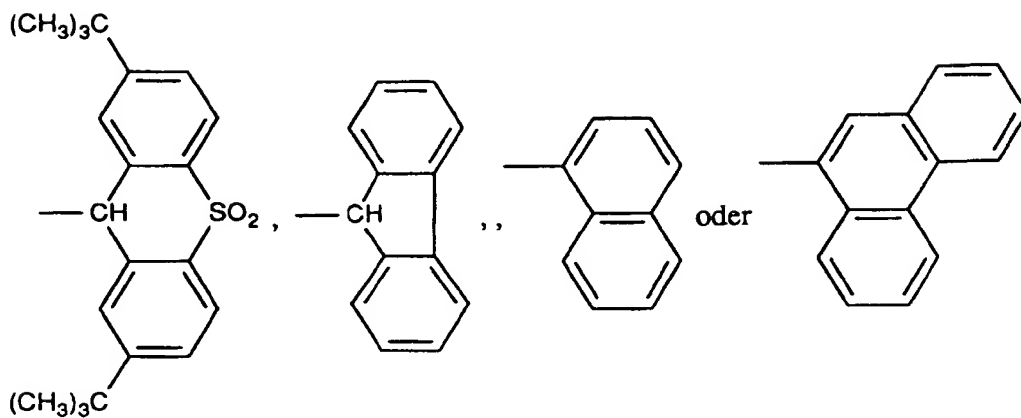
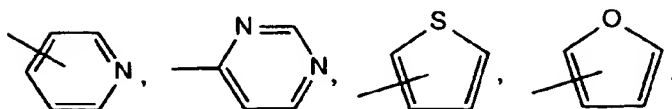


worin R₁ und R₂ die oben angegebene Bedeutung haben,

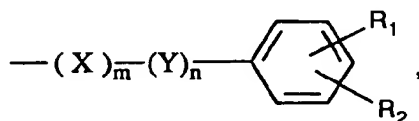
eine Gruppe SO₂R₈ oder SR₈, worin R₈ C₁-C₄-Alkyl ist,

eine Gruppe CH(R₉)₂, worin R₉ unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkyl,

C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl bedeutet,
oder
eine Gruppe der Formel

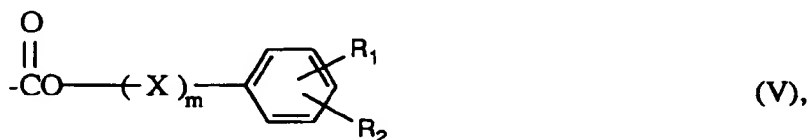


R₃ und R₄ bedeutet,
unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl, eine Gruppe

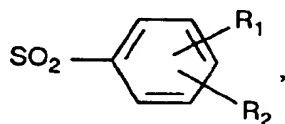


worin X, Y, R₁, R₂, m und n die oben angegebene Bedeutung haben, oder R₃ und R₄
zusammen mit dem Stickstoffatom an dem sie gebunden sind einen Pyrrolidinyln-,
Piperidinyln- oder Morpholinylnrest bilden.

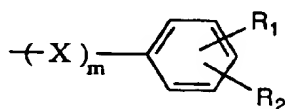
2. Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass x 1 oder 2 ist und B eine Gruppe der Formel



ist, und, wenn x 2 bedeutet, auch einmal Wasserstoff sein kann, wobei in den Formeln IV, V und VI
 m Null oder 1 bedeutet,
 X C₁-C₄-Alkylen oder C₂-C₅-Alkenylen ist,
 R₁ und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Methoxy, Chlor oder NO₂ bedeuten,
 und
 Q Wasserstoff, CN, CCl₃, eine Gruppe

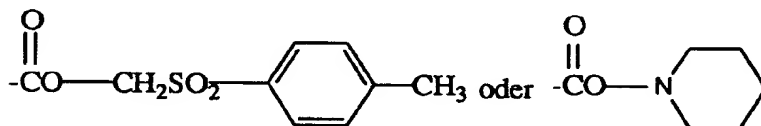
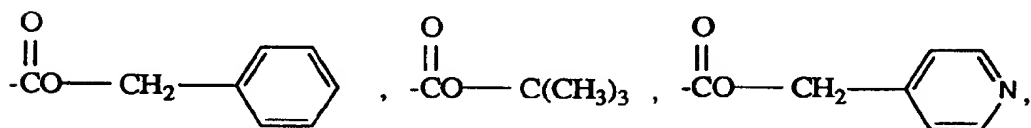


R₃ und R₄ SO₂CH₃ oder SCH₃,
 unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder eine Gruppe



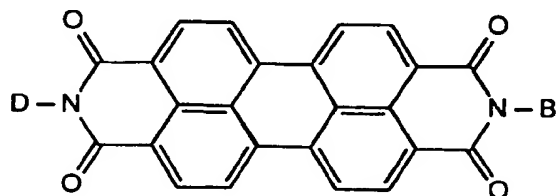
bedeuten, oder R₃ und R₄ zusammen einen Piperidinyrest bilden.

3. Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass x 2 bedeutet und B zwei-
 mal eine Gruppe der Formel



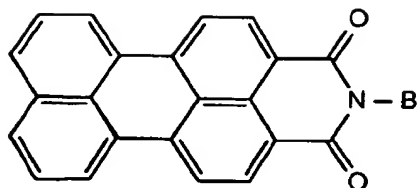
bedeutet.

4. Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um
 Perylencarbonsäureimide der Formeln



(VIIa)

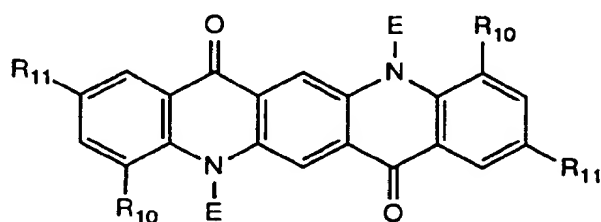
oder



(VIIb),

worin D Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, unsubstituiertes oder durch Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl, Benzyl oder Phenethyl oder B bedeutet, und B die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat, handelt.

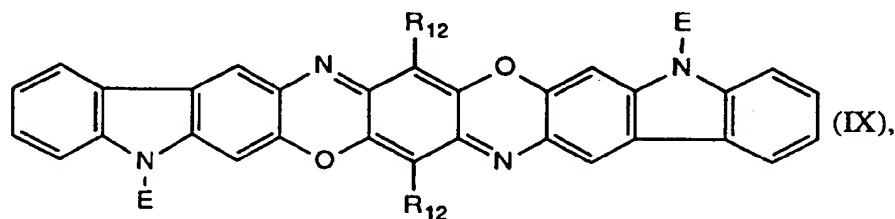
5. Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Chinacridone der Formel



(VIII),

worin R₁₀ und R₁₁ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Phenyl sind und E Wasserstoff oder B bedeutet, mit der Massgabe, dass E mindestens einmal B ist, handelt.

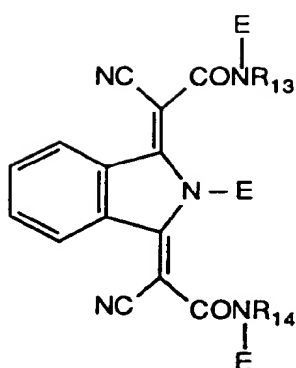
6. Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Dioxazine der Formel



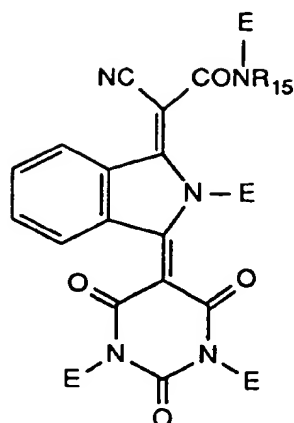
(IX),

worin R₁₂ Wasserstoff, Halogen oder C₁-C₁₈-Alkyl ist, und E Wasserstoff oder B bedeutet, mit der Massgabe, dass E mindestens einmal B ist, handelt.

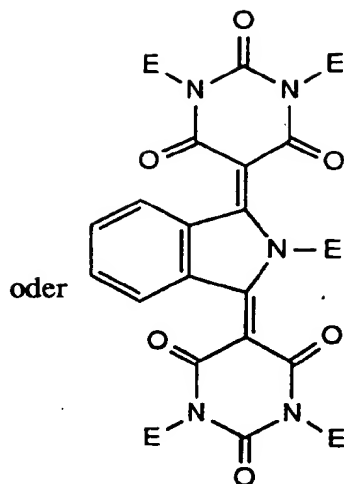
7. Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet dass es sich um Isoindoline der Formeln



(X)

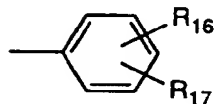


(XI)

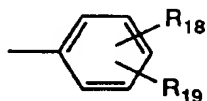


(XII)

worin R_{13} eine Gruppe



ist,
 R_{14} Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl, Benzyl oder eine Gruppe



bedeutet

R_{15}

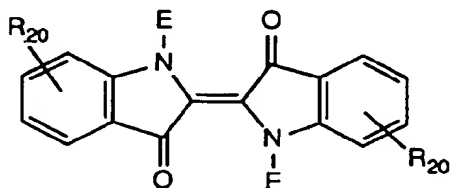
R_{16} , R_{17} , R_{18} und R_{19}

die gleiche Bedeutung wie R_{13} hat,

unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen oder Trifluormethyl bedeuten,

und E Wasserstoff oder B bedeutet, mit der Massgabe, dass E mindestens einmal B ist, handelt.

8. Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Indigoderivate der Formel

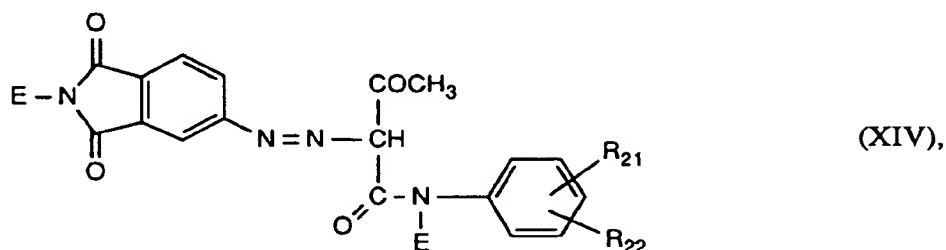


(XIII),

worin R_{20} Wasserstoff, CN, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder Halogen bedeutet, und E Wasserstoff oder B bedeutet, mit der Massgabe, dass E mindestens einmal B ist, handelt.

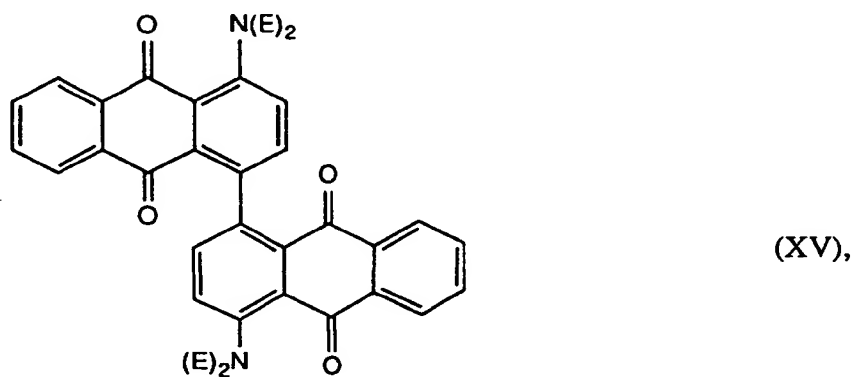
9. Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um

Benzimidazolone-Azoverbindungen der Formel



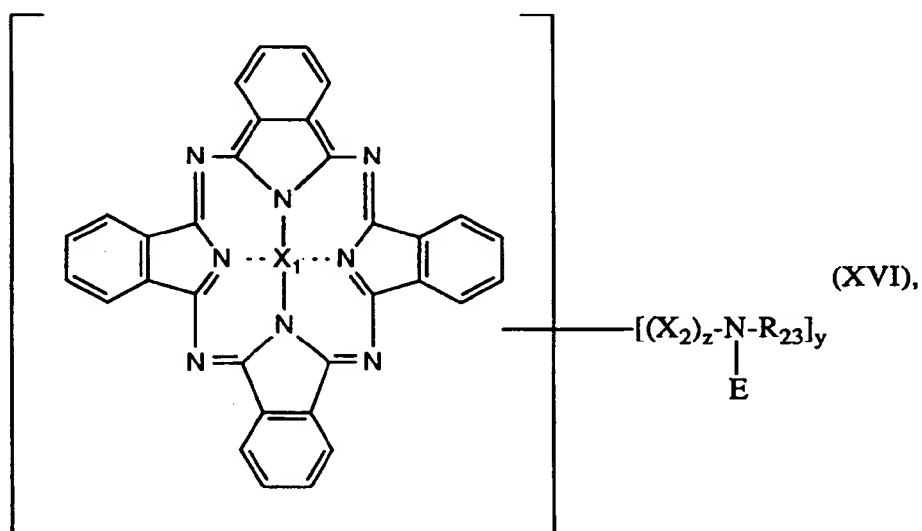
15 worin R_{21} und R_{22} unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy sind, und E Wasserstoff oder B bedeutet, mit der Massgabe, dass E mindestens einmal B ist, handelt.

- 20 10. Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um anthrachinoide Verbindungen der Formel



35 worin E Wasserstoff oder B bedeutet, mit der Massgabe, dass E mindestens einmal B ist, handelt.

- 40 11. Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Phthalocyanine der Formel

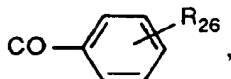


worin

X_1 H₂, Zn, Cu, Ni, Fe oder V,

X_2 -CH(R₂₄)- oder -SO₂-

R_{23} Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, -N(E)R₂₄, -NHCOR₂₅, -COR₂₅ oder



R_{24} Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl, R_{25} C₁-C₄-Alkyl und R_{26} Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy bedeuten,

z für Null oder 1 und y für eine Zahl von 1 bis 4 stehen, und E Wasserstoff oder B bedeutet, mit der Massgabe, dass E mindestens einmal B ist, handelt.

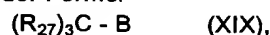
12. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, dadurch gekennzeichnet, dass eine Verbindung der Formel



worin A und x die oben angegebene Bedeutung haben, im gewünschten Molverhältnis mit einem Dicarbonat der Formel



oder mit einem Trihaloessigsäureester der Formel



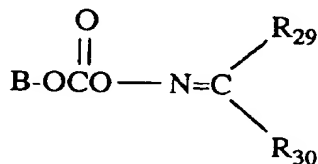
oder mit einem Azid der Formel



oder mit einem Carbonat der Formel



oder mit einem Alkylideniminoxyameisensäureester der Formel



(XXII),

worin B jeweils die oben angegebene Bedeutung hat, R_{27} Chlor, Fluor oder Brom, R_{28} C₁-C₄-Alkyl oder unsubstituiertes oder durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder -CN substituiertes Phenyl, R_{29} -CN oder -COOR₂₈ und R_{30} unsubstituiertes oder durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder -CN substituiertes Phenyl bedeuten, in einem aprotischen organischen Lösungsmittel in Gegenwart einer Base als Katalysator, umgesetzt wird.

13. Verfahren gemäss Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Formel XVII mit einem Dicarbonat der Formel XVIII umgesetzt wird.

14. Hochmolekulares organisches Material enthaltend in der Masse eine Verbindung der Formel I gemäss Anspruch 1 als Fluoreszenzfarbstoff.

15. Hochmolekulares organisches Material enthaltend in der Masse ein in situ durch thermischen, photolytischen oder chemischen Abbau eines löslichen Chromophors der Formel I gemäss Anspruch 1 erzeugtes Pigment der Formel $A(H)_x$, worin A und x die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

16. Thermo-, photo- oder chemosensitives Aufzeichnungsmaterial enthaltend ein lösliches Chromophor der Formel I gemäss Anspruch 1.

17. Photo- und elektrolumineszente Materialien enthaltend ein lösliches Chromophor der Formel I gemäss Anspruch 1.

18. Verfahren zur Kristallmodifikationsumwandlung von Chromophoren der Formel XVII

a) durch chemische Behandlung mit einer organischen oder anorganischen Säure bei 50 bis 180°C und anschließende Abkühlung, oder

b) durch thermische Behandlung bei Temperaturen zwischen 180 und 350°C
eines Chromophors der Formel I.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 94810581.2
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
A	US - A - 5 116 958 (PETER LIECHTI et al.) * Zusammenfassung *	1	C 09 B 69/08 C 09 K 11/06 C 08 K 5/16 G 03 G 5/00
D, A	US - A - 4 791 204 (MAX JOST et al.) * Zusammenfassung *	1	
D, A	US - A - 4 585 878 (MAX JOST et al.) * Zusammenfassung; Beispiel 9 *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			C 09 B C 09 K C 08 K G 03 G C 07 D 487/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 07-12-1994	Prüfer REIF
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EP Form 1503 03 82

THIS PAGE BLANK (USPTO)